

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-132128

(43)Date of publication of application : 13.05.1994

(51)Int.Cl.

H01F 10/16
H01F 41/24

(21)Application number : 04-283040

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1992

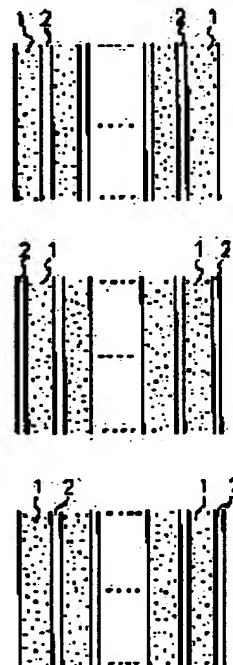
(72)Inventor : ODA MASAHARU
SAKO YOSHIHIRO
KUSHI KENJI

(54) AMORPHOUS SOFT MAGNETIC LAMINATION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize an amorphous soft magnetic lamination film of good high-frequency magnetic characteristics and handling property by laminating a plurality of amorphous soft magnetic layers formed by electrolysis or nonelectrolysis and oxide layers formed by electrolysis oxidation method alternately.

CONSTITUTION: Water solution containing each element of ferrous chloride, cobalt sulfate, boric acid and phosphorous acid is used as electrolyte, a stainless steel is used as an electrode, and electrolytic deposition is performed. A deposit layer 1 has a film thickness of several μm and amorphous property is recognized through measurement of X-ray diffraction. Then, anode oxidation is carried out with H_2SO_4 solution on Ag/AgCl basis, and an oxide insulation layer 2 whose surface color is changed to thin dark brown is formed. After the operation is repeated six times, the deposited layers are peeled off from an electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-132128

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 F 10/16

41/24

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-283040

(22)出願日 平成4年(1992)10月21日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 小田 雅春

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 佐古 佳弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

(72)発明者 串 憲治

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央研究所内

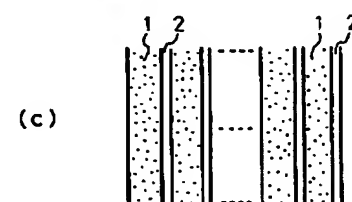
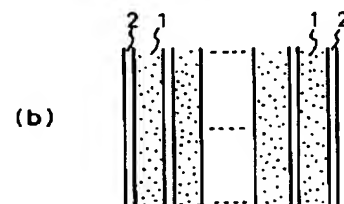
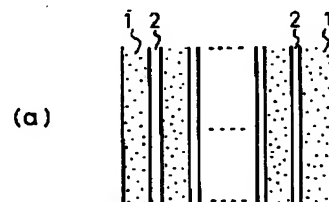
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54)【発明の名称】 非晶質軟磁性積層膜

(57)【要約】

【目的】 高周波磁気特性並びに取り扱い性に優れる非晶質軟磁性積層膜を提供する。

【構成】 電解または無電解法によって形成された非晶質軟磁性層と電解酸化法によって形成された酸化層とが交互に複数層積層されてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解または無電解法によって形成された非晶質軟磁性層と電解酸化法によって形成された酸化層とが交互に複数層積層されていることを特徴とする非晶質軟磁性積層膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非晶質軟磁性積層膜に関する。本発明は、特に、各種の電子機器や産業機器に用いられる磁性部品に使用され、優れた特性を発揮する軟磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクスの技術革新は目覚しく、特に電子機器の小型化、軽量化および高密度化*

$$W = \frac{\pi^2}{6r} \cdot f^2 \cdot Bm^2 \cdot t^2 \quad (1)$$

r : 電気抵抗率

f : 周波数

Bm : 励磁磁束密度

t : 厚さ

【0005】この式から明らかな通り、材料の電気抵抗率が高く、厚さが薄い程、磁気損失が小さいことがわかる。現在、高周波特性に最も優れる材料の一つとして、フェライトが挙げられる。フェライトの場合は、絶縁性であることから、渦電流が小さく、高周波での特性がよい。しかしながら、軟磁気特性である飽和磁束密度、透磁率などは、高いレベルにはなく、むしろ他の材料に劣る点が多い。最近、急速冷却法による非晶質合金の製造法が開発され、軟磁性材料として優れたものが得られている。かかる材料は、比較的電気抵抗率も高く、諸特性も良いことから、現在インダクター素子などの磁性部品として多く用いられている。急速冷却法による非晶質合金の製造法は、溶融金属を冷却した回転ロールに導き、 $10^3 \sim 10^5 \text{ deg/s}$ で急冷することにより、結晶化のための時間を与えずに固化させ、非晶質合金を形成することからなる。しかし、急冷法によって作製される非晶質合金は、現在、その製法上厚さが数 $10 \mu\text{m}$ 以上のものに限定されている。これは、溶融金属が冷却ロールに接触する際に表面に凹凸が生じ、薄膜化することが困難なためである。(1)式からわかる通り、厚さをより薄くすることが特性の良い材料を得る効果的な手段であるが、上記急冷法では限界がある。

【0006】一方、薄膜の非晶質合金を製造する方法として、スパッタリング法、真空蒸着法およびイオンプレーティング法などが検討されている。しかしながら、これらの方法は、析出速度が遅く、生産性が悪い上、特殊

*は技術の中心課題になっている。電子機器の小型化においては、インダクター素子の改善が一つの要素である。例えば、磁気増幅器を利用したスイッチング電源では、スイッチング周波数の高周波化によって飛躍的に電源を小型化できることが予想される。そして、高周波化によってインダクター素子を構成する磁性材料は、これまで以上に高周波特性に優れたものであることが必要とされている。

【0003】高周波特性に優れた磁性材料を得るためには、磁気損失を極力小さなものにする必要がある。高周波に於ける磁気損失は、主に渦電流損失で支配され、下記式によって表される。

【0004】

【数1】

な装置が必要であり、設備投資も大きなものとなる。従って、より安価に大量生産したい場合には、あまり適当ではない。

【0007】他方、電解めっきおよび無電解めっきを用いた非晶質合金の製造法も、検討されている(特開昭52-140403号公報および特開昭55-164092号公報)。本出願人は、めっき法を用いて、軟磁性に優れ、かつ、従来の非晶質合金に比較して格段に薄い鉄-コバルト非晶質合金箔について開示した(特開平3-126889号公報)。この合金は、数 μm の厚さのものであり、膜厚が薄いのが故に高周波での磁気特性が極めて優れている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、磁性膜が薄くなりすぎると取り扱い性に難点が生じる。例えば、製造時には、連続的にめっきを行い、その後薄膜を電極から剥離することになるが、磁性膜が薄くなりすぎた場合は時々膜の切断を生じる。また、薄膜を磁性部品への応用としてトロイダルコアに利用する場合、膜が薄いとコアにうまく巻くことができず、コア内の膜間に空隙を生じたりする。このように、薄すぎる磁性膜では、作業性に問題点を残し、廉価な製品を製造することができない。

【0009】本発明者らは、高周波磁気特性が優れるものの作業性に問題があり、工業的規模で利用することが困難であった、数 μm の厚さの磁性膜の改良について鋭

意検討した結果、本発明に到達した。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨とするところは、電解または無電解法によって形成された非晶質軟磁性層と電解酸化法によって形成された酸化層とが交互に複数層積層されていることを特徴とする非晶質軟磁性積層膜である。本発明は、まず、電解または無電解法によって高周波磁気特性に優れた、充分薄い非晶質軟磁性層を形成することから始まる。非晶質軟磁性層は、それ自体磁気特性に優れるものでなければならない。非晶質合金の磁気特性は、その合金組成に支配される。軟磁性に優れた特性を発現するためには、磁気特性パラメータである磁歪を極力小さくする必要がある。磁歪の大きさは、その合金組成と密接な関係を有する。例えば、強磁性を示す組成物のうち(磁歪) $=0$ となる組成物としては、 $Fe/Co=6/94$ 、 $Fe/Ni=18/82$ および $Co/Ni=46/54$ がよく知られている。これらのうち、比較的高い飽和磁束密度の得られる Fe/Co 系は、軟磁性材料の組成としては優れたもので好ましい。このような合金組成の非晶質軟磁性層を非常に薄い層として得るためには、電解または無電解法による必要がある。前述したように、非晶質合金を製造する急速冷却法では、 $20\sim25\mu m$ 以下の厚みとすることは難しい。本発明の非晶質軟磁性層の厚みは、渦電流を軽減し、優れた高周波磁気特性を示すために、好ましくは $10\mu m$ 以下、更に好ましくは $4\mu m$ 以下である。電解法による非晶質軟磁性層の形成手段としては、特公昭63-10233号公報に記載の次亜リン酸または次亜リン酸塩を用いる方法、または特願平1-118591号公報に記載の亜リン酸または亜リン酸塩を用いて Co 基を主成分とする非晶質合金を析出させる方法を利用することができる。無電解法には、特願昭63-276190号公報記載の方法が適している。還元剤としては、次亜リン酸塩やホウ水素化物を用いることができる。これらの還元剤の種類によって、非晶質合金を安定化させる半金属元素を選択することができる。無電解法であるから、析出基材として、導電性に限らず、あらゆる種類の材質を用いることができる。非常に薄いプラスチックフィルムを用いれば、析出した非晶質軟磁性層を剥離することなく、そのまま巻回して磁性コアを形成することができる。

【0011】次に、上記非晶質軟磁性層表面に、電解酸化法によって酸化層を設けることが必要である。一般に、金属酸化物は絶縁性物質であることが多く、 Co や Fe を含む非晶質合金であっても高い電気抵抗性を示す。本発明の積層膜は、非晶質軟磁性表面に、電解酸化法によって形成された高抵抗層を有することを特徴とする。これによって、高周波で発生する渦電流を阻止することができる。この酸化層は、非常に薄いものであってよい。渦電流はその電流経路に絶縁物があれば遮断する

ことができるから、厚みがいかに薄いものであっても効果がある。その厚さは、渦電流がリークしない程度まで薄くでき、数千 \AA まで、好ましくは数百 \AA 、更に好ましくは数十 \AA まで薄くすることができる。逆に酸化層が厚すぎると、 Co や Fe の酸化物は硬磁性の特性を示すようになり、軟磁気特性が劣化する。

【0012】電解酸化の方法は、通常の方法により、金属の不働体形成電位を印加して行う。図1に Co を主成分とする非晶質合金のアノード分極曲線を示す。 $0.5M$ の H_2SO_4 溶液における不働体形成電位は $Ag/AgCl$ 基準で $0\sim+1.5V$ であり、この範囲の電位を作用極に印加して陽極酸化を行う。また、他の電解液を用いる場合には、それぞれに適した不働体形成電位を用いる。電解液としては、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 などの酸性溶液、 Na_2SO_4 、 $NaCl$ などの中性溶液、 $NaOH$ 、 KOH などのアルカリ溶液などが用いられ、また pH 調整剤によって各種の塩の溶液を任意の pH に調整したものも用いることもできる。

【0013】かかる電解酸化法により得られた、高抵抗層である酸化層上に、さらに電解法によって非晶質軟磁性層を形成する場合、ガルバノスタット法を用いると、酸化層表面により電極電位が変動しても、非晶質合金析出のための過電圧が一定に保たれ、析出合金組成は酸化層の無い場合と同一のものとなる。よって、酸化層を薄くすることによって、容易に非晶質合金の電解析出を行うことができる。

【0014】他に、金属表面の酸化法として、熱酸化法や溶液酸化法などが挙げられる。しかし、熱酸化法では、非晶質合金がある程度の耐食性を有することから、酸化速度が遅すぎる。また、溶液酸化法では、酸化剤の濃度や酸化時の温度に敏感で、酸化層厚みのコントロールが悪い。これに対して、電解酸化法では、印加電位をコントロールすることによって、その酸化度合と酸化層厚みを容易に調節することができる。

【0015】本発明の積層膜を製造するに当たっては、このように非晶質軟磁性層上に酸化層を設け、さらに酸化層上に非晶質軟磁性層を形成するということを繰り返して、後工程での作業性に問題がなくなる程度にまで積層膜の膜厚を厚くする。本発明に係る非晶質軟磁性積層膜は、図2の(a)、(b)および(c)に示す如き構造を有する。(a)は、積層膜の両端が非晶質軟磁性層1であり、少なくとも1層以上の酸化層2とを交互に積層したものである。この場合、単体膜で用いるときは磁束密度の点で有利であるが、積層膜を巻回して磁性コア等を作成する場合には別途絶縁層を設ける必要がある。

(b)は、酸化層2を両端に配置して交互に積層した構造であり、上記磁性コアに巻回する場合には絶縁層2を施す必要がなく、さらに非晶質軟磁性層1を酸化層で保護することができる。(c)は、非晶質軟磁性層1と酸化層2とを交互に積層したものであり、一般にこのよう

な構造のものは、汎用性に優れている。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

実施例1

塩化第1鉄0.1 mol/l、硫酸コバルト0.9 mol/l、ほう酸0.1 mol/lおよび亜リン酸0.1 mol/lの濃度で各成分を含有する水溶液のpHを1.7に調整し、電解液として用いた。電極として中心表面粗さ0.5 μ以下に鏡面仕上げを施したステンレス板を用い、電流密度0.05 A/cm²、温度50℃で6分間電解析出を行った。析出層は、2.97 μの膜厚を有し、X線回折の測定から非晶質であることが認められた。次に、0.5 MのH₂SO₄溶液でAg・AgCl基準で+0.5 Vの電位を印加し、25℃で30秒間陽極酸化を行った。表面は薄いこげ茶色に変色していた。

【0017】上記の操作を6回くり返した後、析出層を電極から剥離した。合計厚さ19.4 μの膜が得られた。この膜の合金組成の測定をICP発光分析装置（日本シャーレラッシュ製ICAP-575MK型）を用いて定量分析した。この結果を表1に示す。また、この膜の磁気特性として以下の方法で初透磁率を測定した。この膜を幅5mmのテープ状に切断した。この磁性薄膜を、外径10mm、長さ5mm、厚さ1mmの石英管に1周巻回し、窒素雰囲気中、250℃で焼鈍した。この石英管に0.5mmのエナメル線を15ターン巻き付けた。横河ヒューレットパッカード（株）製4275A型マルチブリケンシLCRメータによってインダクタンスを測定し、下記の式によって初透磁率を求めた。但し、周波数は10kHz～10MHzで、励磁を4mOe換算で測定した。

【0018】

【数2】

$$\mu = \frac{L \cdot 1 \cdot 10^9}{4 \pi n^2 S}$$

【0019】ここで、Lはインダクタンス（H）、ωは2πf（f：周波数）、lは平均磁路長（cm）、nは巻線回数、Sは磁性膜総断面積（cm²）である。得られた結果を図3に示す。

【0020】比較例1

実施例1と同一の電解液を用い、同一の電解条件で6分間非晶質合金の電解析出を行った。得られた膜の組成分析および初透磁率の測定を実施例1と同様に行った。尚、初透磁率測定時においては、この膜の片面にアルミナ粉末（1 μ粒径）を有機溶剤に分散させ、塗布した後、石英管に7周巻回して実施例1とほぼ同じ磁性断面積とし、測定誤差を極力小さくした。この場合、石英管に巻回するとき、磁性膜が薄いために、しわが入ったり、切れたりして簡単には巻けず、作業性は不良であっ

た。これらの結果をそれぞれ表1および図3に示す。

【0021】比較例2

実施例1と同一の電解液を用い、同一の電解条件で40分間非晶質合金の電解析出を行った。得られた膜の厚さは19.9 μmであった。実施例1と同様に、初透磁率の測定を石英管に1周巻回して行った。得られた結果を図3に示す。

【0022】

【表1】

表 1

	合 金 組 成
実施例 1	Fe _{4.8} Co _{83.2} P _{12.0}
比較例 1	Fe _{4.2} Co _{83.4} P _{12.4}

【0023】表1からわかる通り、酸化層上に電解析出しても、電流密度を一定とすれば同一組成の非晶質合金を電解析出せしめることができる（尚、小数点1位の変動は測定精度内のものである）。図3に示す通り、比較例2の19.9 μ膜は、MHz帯での初透磁率の低下が著しく、渦電流損失の大きなものと推察される。比較例1の2.97 μ膜では、10MHzまで全く低下がない。本発明の実施例1の19.4 μ膜は、MHz帯での低下を若干示すものの、優れた高周波磁気特性を示しており、酸化層による高周波での渦電流軽減があるものと考えられる。

【0024】比較例3

実施例1と同一の電解液を用い、同一の電解条件で6分間非晶質合金の電解析出を行った。得られた膜を空气中200℃でそれぞれ30分間および1時間熱酸化した。それぞれについて、これらの操作を6回くり返して電極から剥離した。この膜の厚さは、双方共、19.0 μであった。これらの膜は硬く脆くなっていた。この膜の初透磁率を実施例1と同様にして測定した。図4に示すからわかる通り、1時間熱酸化を行っても高周波磁気特性の改善は不十分である。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、高周波磁気特性並びに取り扱い性に優れた非晶質軟磁性積層膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】Coを主成分とする非晶質合金のアノード曲線。

【図2】本発明に係る非晶質軟磁性積層膜の構成例の模式図。

【図3】実施例および比較例で得られた膜の高周波磁気特性を示す図。

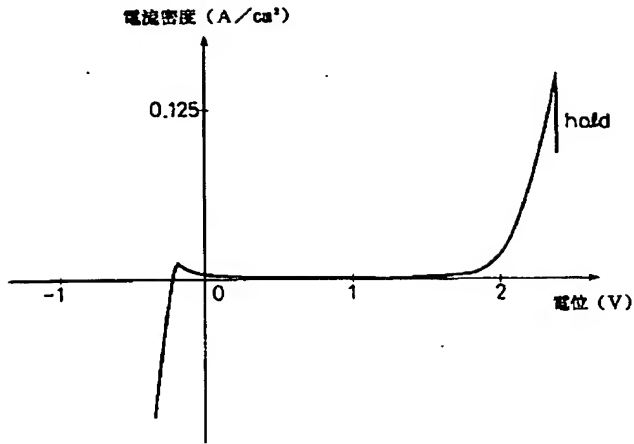
【図4】比較例で得られた膜の高周波磁気特性を示す図。

【符号の説明】

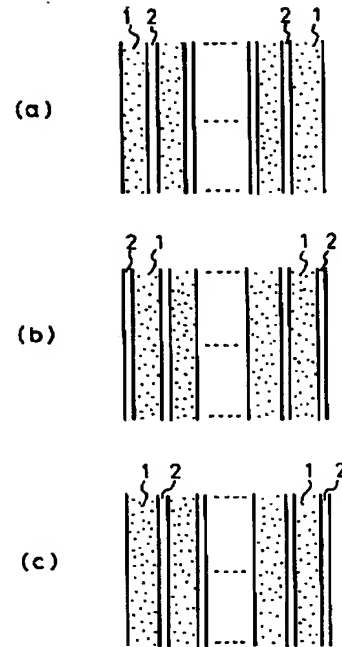
1…非晶質軟磁性層

* * 2…酸化絶縁層

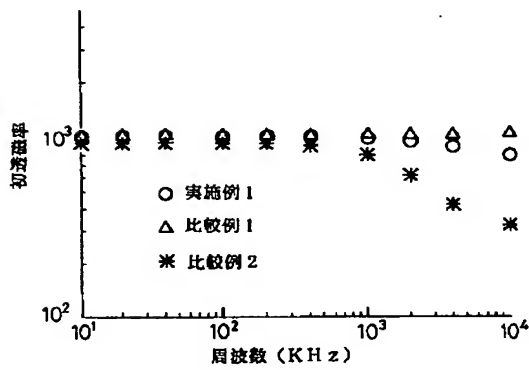
【図1】



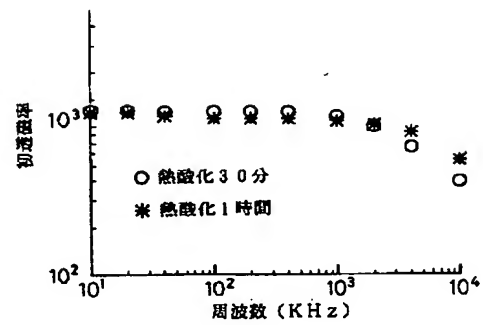
【図2】



【図3】



【図4】



Page 10 of 10

THIS PAGE BLANK (USPTO)